

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10138372 A**(43) Date of publication of application: **26 . 05 . 98**

(51) Int. Cl.

B32B 1/08
B32B 27/00
B32B 27/08
B32B 27/34
B60K 15/01
C08L 23/08
C08L 67/00
C08L 75/04
C08L 77/00
C08L 81/00

(21) Application number: **08296901**(22) Date of filing: **08 . 11 . 96**(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **TATEYAMA MASARU**
ONO KATSUYA
SHIMASAKI NORIO

(54) **MULTILAYER FUEL TUBE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin multilayer fuel tube having excellent chemical resistance and permeation preventiveness for gasoline, alcohol gasoline or sour gasoline, excellent flexibility as a tube, and high adhesive strength between resin layers.

SOLUTION: The multilayer fuel tube is a multilayer tube obtained by laminating a plurality of layers made of

thermoplastic resin. At least one of the layers is formed of polyphenylene sulfide resin composition obtained by blending (B) 10 to 150 pts.wt. of at least one type of functional group-containing thermoplastic resin having at least one type or more bond or functional group selected from amide bond, ester bond, urethane bond, carboxyl group, acid anhydride and epoxy group with (A) 100 pts.wt. of polyphenylene sulfide resin, and the other layers are each formed of (D) thermoplastic resin except polyphenylene sulfide resin.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-138372

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 3 2 B 1/08

B 3 2 B 1/08

B

27/00

27/00

A

27/08

27/08

27/34

27/34

B 6 0 K 15/01

C 0 8 L 23/08

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-296901

(22) 出願日

平成8年(1996)11月8日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 鶴山 勝

愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 大野 勝也

愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 嶋▲さき▼ 周夫

愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(54) 【発明の名称】 多層燃料チューブ

(57) 【要約】

【課題】 ガソリン、アルコールガソリン、サワーガソリンなどに対する耐薬品性や透過防止性に優れると共に、チューブとしての柔軟性に優れ、しかも各樹脂層間の密着強度が高い熱可塑性樹脂製多層燃料チューブを提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂からなる複数の層を積層してなる多層チューブであり、その少なくとも1層が、

(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し、(B) アミド結合、エステル結合、ウレタン結合、カルボキシル基、酸無水物基およびエポキシ基の中から選ばれる1種以上の結合または官能基を有する官能基含有熱可塑性樹脂の少なくとも1種を10～150重量部配合してなるポリフェニレンスルフィド系樹脂組成物からなり、その他の樹脂層が、(D) ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂からなることを特徴とする多層燃料チューブ。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂からなる複数の層を積層してなる多層チューブであり、その少なくとも 1 層が、

(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部に対し、(B) アミド結合、エステル結合、ウレタン結合、カルボキシル基、酸無水物基およびエポキシ基の中から選ばれる 1 種以上の結合または官能基を有する官能基含有熱可塑性樹脂の少なくとも 1 種を 10～150 重量部配合してなるポリフェニレンスルフィド系樹脂組成物からなり、その他の樹脂層が、(D) ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂からなることを特徴とする多層燃料チューブ。

【請求項 2】 (D) ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂が、ヤング率 15000 kg/cm^2 以下の熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の多層中空成形用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) ポリフェニレンスルフィド樹脂が、脱イオン化処理されたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の多層中空成形用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 4】 エポキシ基がグリシジル基であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の多層中空成形用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項 5】 (B) 官能基含有熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、および変性ポリオレフィン系樹脂から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の多層燃料チューブ。

【請求項 6】 変性ポリオレフィン系樹脂が、(B) α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルとを主構成成分とするエポキシ基含有変性オレフィン系共重合体であることを特徴とする請求項 5 記載の多層燃料チューブ。

【請求項 7】 (B) 官能基含有熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂から選ばれた少なくとも 1 種と、変性ポリオレフィン系樹脂とを、1/2～2/1 の重量比で混合した混合物であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の多層燃料チューブ。

【請求項 8】 ポリフェニレンスルフィド系樹脂組成物が、(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部に対し、さらに (C) グリシジル基、カルボキシル基、酸無水物基を含有しないエラストマーを 50 重量部以下含有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項記載の多層燃料チューブ。

【請求項 9】 (D) 熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、およびポリオレフィン樹脂から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項記載の多層燃

料チューブ。

【請求項 10】 内燃機関用チューブとして用いることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項記載の多層燃料チューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガソリン、アルコールガソリン、サワーガソリンなどに対する耐薬品性及び透過防止性に優れると共に、チューブとしての柔軟性に優れ、しかも各樹脂層間の密着強度が高い熱可塑性樹脂製多層燃料チューブに関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド樹脂は、強度、靱性、耐疲労性、耐摩耗性、および成形加工性などに優れるという特徴を有しているため、自動車部品、電気部品、一般機器部品に広く使用されている。

【0003】なかでも、柔軟ポリアミド樹脂は、自動車、自動機械、ロボットなどのチューブや、ホースインナーチューブなどとして広く応用されているが、過酷な使用条件においては、その要求特性を満たしていない。例えば、自動車燃料チューブに使用する場合には、環境汚染問題、および燃費向上から要求されているガソリンまたはアルコールガソリンの透過防止性に対しては十分ではないと言う問題があった。

【0004】ポリアミド樹脂チューブの燃料油の透過防止性を改良する方法としては、ポリアミド樹脂に燃料油の透過性の少ない他の熱可塑性樹脂をブレンドする方法や、ポリアミド樹脂と燃料油の透過性の少ない他の熱可塑性樹脂との多層構造とする方法が、従来から開発されている。

【0005】すなわち、ポリアミド樹脂に燃料油の透過性の少ない樹脂をブレンドする方法としては、例えば特開平 3-182538 号公報に示されている軟質フッ素樹脂とナイロン樹脂のブレンド樹脂組成物が挙げられ、このブレンド樹脂組成物は、フッ素樹脂の耐薬品性とポリアミド樹脂の力学特性と、低温衝撃性とを併せ持った成形材料である。しかしながら、このブレンド樹脂を用いた押出成形品（チューブ）は、押出成形方向に沿って裂け易いという問題があり、この傾向は特に低温時に顕著に生じる。

【0006】また、ポリアミド樹脂と、燃料油の透過性の少ない他の熱可塑性樹脂とを多層構造とする方法としては、例えば特開平 6-238843 号公報に示されている内層がフッ素樹脂、接着層が軟質フッ素樹脂、ポリアミド樹脂およびポリウレタン樹脂からなる軟質フッ素樹脂組成物、外層がポリアミド樹脂からなる多層成形品、並びに特開平 6-23930 号公報に示されているポリアミド樹脂以外の少なくとも一層がポリエステル樹脂ならなる多層成形品が挙げられ、これらは高い燃料油の透過防止性を有している。しかしながら、前者の場合

は、フッ素樹脂用の特殊な押出機を必要とすること、成形品の低温衝撃性が十分ではないことなどの問題があり、後者の場合は、成形品の耐熱老化性、耐衝撃性が十分ではないと言う問題があった。

【0007】一方、ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下、PPS樹脂と略称する）は、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、耐摩擦摩耗性、難燃性および電気特性などが優れたエンジニアリングプラスチックであり、電気・電子部品、自動車部品などの用途に対し、その需要が高まりつつある。また、最近では、このPPS樹脂の特長を活かした中空成形材料が、特公平6-98673号公報などにより既に記載されている。

【0008】しかし、PPS樹脂の中空成形材料は、成形温度が高く、また樹脂の固化速度が速いため、良好な製品外観を得るためには、金型温度を高温に設定する必要がある、この点で成形性および経済面であまり好ましい材料といえるものではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで、PPS樹脂の持つ耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、耐ガス透過性などの特性と、ポリアミド系樹脂、飽和ポリエステル樹脂など熱可塑性樹脂が持つ成形性、経済性などの特性を併せて持つ成形品を得るために、これらの両材料を積層して多層中空成形品とすることが考えられる。

【0010】しかし、PPS樹脂層と他の熱可塑性樹脂層とを単純に積層しても、両材料の間に密着性がないため、各樹脂層間で剥離が生じ、目的とする積層成形品を得ることができなかった。

【0011】そのために、PPS樹脂層と熱可塑性樹脂層の間に接着層を介在させた方法が提案されており、例えばPPS樹脂層とポリオレフィン樹脂層とを接着剤を介して積層させた積層構造体が、特開平5-193060号公報などにより提案されているが、接着層を介在させる方法は、例えば共押出成形により多層構造体を得るに際して押出機の数が多くなるため、加工設備が複雑となり、加工の手間がかかることから、経済的に不利があり、工業的に望ましくないという問題があった。本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果、達成されたものである。

【0012】したがって、本発明の目的は、ガソリン、アルコールガソリン、サワーガソリンなどに対する耐薬品性や透過防止性に優れると共に、チューブとしての柔軟性に優れ、しかも各樹脂層間の密着強度が高い熱可塑性樹脂製多層燃料チューブを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、PPS樹脂およびその他の熱可塑性樹脂を共押出して得られた多層チューブのガソリン透過性および樹脂層間の密着性を評価した結果、PPS樹脂層として、特定の他の熱可塑性樹脂を特定量配合したPPS系樹脂組成物を用いるこ

とによって、PPS樹脂のもつガソリンバリア性と熱可塑性樹脂のもつ優れた力学特性を兼備したチューブが得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は次のとおりである。

【0014】(1) 熱可塑性樹脂からなる複数の層を積層してなる多層チューブであり、その少なくとも1層が、(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し、(B) アミド結合、エステル結合、ウレタン結合、カルボキシル基、酸無水物基およびエポキシ基の中から選ばれる1種以上の結合または官能基を有する官能基含有熱可塑性樹脂の少なくとも1種を10~150重量部配合してなるポリフェニレンスルフィド系樹脂組成物からなり、その他の樹脂層が、(D) ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂からなることを特徴とする多層燃料チューブ。

【0015】(2) (D) ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂が、ヤング率15000kg/cm²以下の熱可塑性樹脂であることを特徴とする上記

(1) 記載の多層中空成形用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【0016】(3) (A) ポリフェニレンスルフィド樹脂が、脱イオン化処理されたものであることを特徴とする上記(1)または(2)記載の多層中空成形用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【0017】(4) エポキシ基がグリシジル基であることを特徴とする上記(1)~(3)記載の多層中空成形用ポリフェニレンスルフィド樹脂組成物。

【0018】(5) (B) 官能基含有熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、および変性ポリオレフィン系樹脂から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)~(4)記載の多層燃料チューブ。

【0019】(6) 変性ポリオレフィン系樹脂が、(B') α-オレフィンとα、β-不飽和酸のグリシジルエステルとを主構成成分とするエポキシ基含有変性オレフィン系共重合体であることを特徴とする上記(5)記載の多層燃料チューブ。

【0020】(7) (B) 官能基含有熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂から選ばれた少なくとも1種と、変性ポリオレフィン系樹脂とを、1/2~2/1の重量比で混合した混合物であることを特徴とする上記(1)~(6)記載の多層燃料チューブ。

【0021】(8) ポリフェニレンスルフィド系樹脂組成物が、(A) ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し、さらに(C) グリシジル基、カルボキシル基、酸無水物基を含有しないエラストマーを50重量部以下含有することを特徴とする上記(1)~(7)記載の多層燃料チューブ。

【0022】(9) (D) 熱可塑性樹脂が、ポリアミド

樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、およびポリオレフィン樹脂から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)～(8)記載の多層燃料チューブ。

【0023】(10)内燃機関用チューブとして用いることを特徴とする上記(1)～(9)記載の多層燃料チューブ。

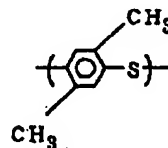
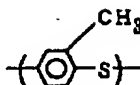
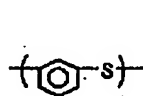
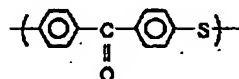
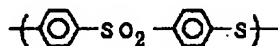
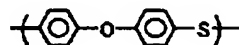
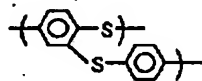
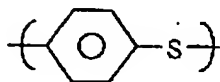
【0024】

【発明の実施の形態】以下、具体的に本発明の内燃機関用多層チューブの構成成分および構造について説明する。

【0025】本発明で使用する(A)PPS樹脂は、下記構造式で示される繰り返し単位を70モル%以上、好ましくは90モル%以上含む重合体であり、下記繰り返し単位が70モル未満では、耐熱性が損なわれるため好ましくない。

【0026】

【化1】



本発明で用いる(A)PPS樹脂は、上記重合工程を経て生成した後、酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理および有機溶剤洗浄処理などにより、脱イオン化処理を施されたものであることが望ましい。

【0030】上記の酸水溶液洗浄処理を行なう場合は次のとおりである。すなわち、本発明でPPS樹脂の酸水溶液洗浄処理に用いる酸としては、PPS樹脂を分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸およびプロピル酸などが挙げられ、なかでも酢酸および塩酸がより好ましく用いられ得るが、硝酸のようなPPS樹脂を分解、劣化させるものは好ましくない。

【0031】酸水溶液洗浄処理の方法は、酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜搅拌または加熱することも可能である。たとえば、酢酸を用いる場合、pH4の水溶液を80～90℃

*一般に、PPS樹脂としては、特公昭45-3368号公報で代表される製造方法より得られる比較的分子量の小さい重合体と、特公昭52-12240号公報で代表される製造方法により得られる本質的に線状で比較的に高分子量の重合体などがあり、前記特公昭45-3368号公報記載の方法で得られた重合体においては、重合後酸素雰囲気下において加熱することにより、あるいは過酸化物などの架橋剤を添加して加熱することにより高重合化して用いることも可能である。

【0027】本発明においては、いかなる方法により得られたPPS樹脂を用いることも可能であるが、本質的に線状で比較的高分子量の重合体が好ましく使用される。

【0028】また、(A)PPS樹脂は、その繰り返し単位の30モル%未満を、下記の構造式を有する繰り返し単位などで構成することが可能である。

【0029】

【化2】

に加熱した中に、PPS樹脂粉末を浸漬し、30分間搅拌することにより十分な効果が得られる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを物理的に除去するため、水または温水で数回洗浄することが必要である。

【0032】洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。

【0033】また、熱水洗浄処理を行なう場合は次のとおりである。すなわち、本発明において使用するPPS樹脂を熱水処理するにあたっては、熱水の温度を100℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150℃以上、特に好ましくは170℃以上とすることが重要であり、100℃未満ではPPS樹脂の好ましい化学的変性効果が小さいため好ましくはない。

【0034】本発明の熱水洗浄処理によるPPS樹脂の

好ましい化学的変性の効果を発現するため使用する水は、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量のPPS樹脂を投入し、压力容器内で加熱、攪拌することにより行なわれる。PPS樹脂と水の割合は、水が多い方が好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。

【0035】また、熱水処理の雰囲気は末端基の分解は好ましくないため、これを回避するため不活性雰囲気下とすることが好ましい。さらに、この熱水処理操作を終えたPPS樹脂を、残留している成分を物理的に除去するために温水で数回洗浄するのが好ましい。

【0036】さらに、有機溶媒洗浄処理の場合は次のとおりである。すなわち、本発明でPPS樹脂の洗浄に用いる有機溶媒としては、PPS樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はなく、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホラスアミド、ピペラジノン類などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホキシド、スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、パークロルエチレン、モノクロロエタン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、パークロルエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール、フェノール系溶媒、およびベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒のうちでも、N-メチルピロリドンアセトン、ジメチルホルムアミドおよびクロロホルムなどの使用が特に好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合系で使用される。

【0037】有機溶媒による洗浄方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。

【0038】有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。ここで、洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分な効果が得られる。

【0039】また、压力容器中で、有機溶媒の沸点以上の温度で加圧下に洗浄することも可能である。洗浄時間についても特に制限はなく、洗浄条件にもよるが、バッチ式洗浄の場合は、通常5分間以上洗浄することにより

十分な効果が得られる。なお、連続式で洗浄することも可能である。

【0040】重合により生成したPPS樹脂を有機溶媒で洗浄するのみで十分な効果が得られるが、洗浄効果をさらに発揮させるためには、水洗浄または温水洗浄と組み合わせることが好ましい。また、N-メチルピロリドンなどの高沸点水溶性有機溶媒を用いた場合は、有機溶媒洗浄後、水または温水で洗浄することにより、残存有機溶媒の除去が容易に行なえるため好適である。

【0041】本発明で用いられる(A)PPS樹脂の熔融粘度はとくに制限なく、配合する(B)官能基含有熱可塑性樹脂および(C)その他の熱可塑性樹脂と混練が可能であれば、いかなる熔融粘度のものでも用いることができるが、通常は320℃、せん断速度10sec⁻¹における熔融粘度が100～10,000ポイズのものが用いられる。

【0042】本発明で用いる(B)官能基を有する熱可塑性樹脂とは、アミド結合、エステル結合、ウレタン結合、酸無水物基およびエポキシ基の中から選ばれる1種以上の結合または官能基を有するものであり、具体的にはポリアミド樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、および変性ポリオレフィン系樹脂から選ばれた少なくとも1種である。

【0043】ここで、ポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。その主要構成成分の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、ε-アミノカプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるポリアミドホモポリマまたはコポリ

マを各々単独または混合物の形で用いることができる。

【0044】本発明において、とくに有用なポリアミド樹脂としては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6T）、ポリキシリレンアジパミド（ナイロンXD6）およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

【0045】これらポリアミド樹脂の重合度にはとくに制限がなく、1%の濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度が、1.5～7.0の範囲、特に2.0～6.5の範囲のものが好ましい。

【0046】また、ここで使用するポリエステル樹脂としては、テレフタル酸由来の芳香族関を有するものが好ましく、少なくとも60モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸と脂肪族ジオールとから得られる芳香族ポリエステルが特に好ましい。テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸などの炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、またはシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸の単独ないし混合物が挙げられる。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチレングリコール、およびヘキサメチレングリコールなどが挙げられる。

【0047】本発明で使用する好ましいポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートなどが挙げられるが、中でも適度な機械的強度を有するポリブチレンテレフタレートまたはテレフタル酸を60モル%以上、好ましくは70モル%以上とドデカンジカルボン酸および/またはイソフタル酸を含有するジカルボン酸成分と1,4-ブタンジオール成分からなる共重合ポリエステルが特に好ましく使用される。

【0048】これらポリエステル樹脂、中でも好ましく使用されるポリブチレンテレフタレート（以下PBT樹脂と略称する）および共重合ポリエステルの重合度には特に制限無く、0.5%オルトクロロフェノール溶液を25℃で測定した相対粘度が0.5～2.5の範囲、特に0.8～2.0の範囲のものが好ましい。また、ポリエチレンテレフタレートについても重合度には特に制限無く、0.5%オルトクロロフェノール溶液を25℃で測定した極限粘度が0.54～1.5の範囲、特に0.

6～1.2の範囲のものが好ましい。

【0049】また、ここで使用するポリウレタン樹脂とは、ポリイソシアネートとジオールからなる鎖状重合体であり、ポリイソシアネートの具体例としては、2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート、および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。ジオールにはポリエステル型とポリエーテル型があり、前者の具体例としては、フタル酸、アジピン酸、二量化リノイン酸、マレイン酸などの有機酸と、エチレン、プロピレン、ブチレン、ジエチレンなどのグリコールなどとからなるものが、後者の具体例としては、ポリオキシプロピレングリコール、ポリ（オキシプロピレン）ポリ（オキシメチレン）グリコール、ポリ（オキシブチレン）グリコール、およびポリ（オキシテトラメチレン）グリコールなどが、それぞれ一般的に用いられる。

【0050】これらポリポリウレタンの重合度には特に制限はないが、通常220℃、せん断速度10/s e cにおける熔融粘度が1000～100000ポイズのものが用いられる。

【0051】さらに、ここで用いられる変性ポリオレフィン系樹脂とは、側鎖あるいは主鎖にエポキシ基、カルボキシル基、および酸無水物基などから選ばれた官能基を有するオレフィン系重合体である。

【0052】エポキシ基含有ポリオレフィン系重合体としては、側鎖にグリシジルエステル、グリシジルエーテルなどを有するオレフィン系共重合体や、二重結合を有するオレフィン系共重合体の二重結合部分を、エポキシ化したものなどが挙げられる。

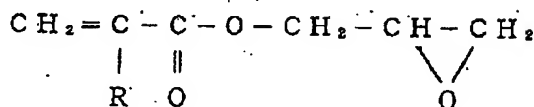
【0053】カルボキシル基、酸無水物基を含有するポリオレフィン重合体としては、ポリオレフィン樹脂にマレイン酸、琥珀酸、フタル酸あるいはこれらの酸無水物などの有機酸と過酸化物を添加し、加熱溶解して得られたものなどが挙げられる。

【0054】本発明では、これらの変性ポリオレフィン樹脂のうちでも、特に(B¹) α -オレフィンと α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルからなる変性ポリオレフィン系共重合体が好ましく用いられる。

【0055】ここで、変性オレフィン系樹脂のモノマー成分の1つである α -オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン1、デセン-1、およびオクテン-1などが挙げられ、なかでもエチレンが好ましく用いられる。また、これらは2種以上同時に使用することもできる。

【0056】一方、変性オレフィン系樹脂の代表例である(B¹) α -オレフィンと α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルからなる変性ポリオレフィン系共重合体におけるモノマー成分である α 、 β -不飽和酸グ

リシジルエテルとは、下記一般式で表される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、およびエタクリル酸グリシジルなどが挙げられ、なかでも特にメタクリル酸グリシジルが好ましく*



(ただし、式中のRは水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示す。)

かかる変性ポリオレフィン系共重合体は、上記α-オレフィンとα、β-不飽和酸のグリシジルエステルとのランダム、ブロック、グラフト共重合体いずれの共重合様式であつてもよい。

【0058】α-オレフィンおよびα、β-不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体におけるα、β-不飽和酸のグリシジルエステルの共重合量は、1～50重量%、好ましくは3～40重量%の範囲が好適である。共重合量が1重量%未満では目的とする効果が不十分であり、50重量%を超えるとPPS樹脂との熔融混練時にゲルが生じ、押出し安定性、成形性、機械的強度などに悪影響を及ぼすことがある。

【0059】本発明において、一方の樹脂層を形成するPPS樹脂組成物における各樹脂の配合割合は、(A) PPS樹脂100重量部に対し、(B)官能基含有熱可塑性樹脂(B)から選ばれた少なくとも1種を10～150重量部、好ましくは40～130重量部、さらに好ましくは60～120重量部の範囲であり、10重量部未満では、PPS樹脂組成物からなる層と他の層の密着力が小さく、150重量部を越えると多層成形品のガソリンバリア性が低下するため好ましくない。

【0060】なお、上記PPS樹脂組成物においては、(A) PPS樹脂に対し、(B)官能基含有熱可塑性樹脂を1種以上配合することにより、このPPS樹脂組成物からなる層と、他の熱可塑性樹脂層との間の密着強度を高めることが可能であるが、PPS樹脂組成物からなる層と他の層との間の接着性をさらに強固なものとするためには、(A) PPS樹脂に配合する(B)官能基含有熱可塑性樹脂を、ポリアミド樹脂、飽和ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂から選択すると共に、これにさらに(B')グリシジル基、カルボキシル基、および酸無水物基から選ばれた少なくとも一種以上を含有する変性ポリオレフィン系樹脂、特にα-オレフィンとα、β-不飽和カルボン酸のグリシジルエステルからなる変性ポリオレフィン系共重合体を併用することが望ましい。

【0061】この場合におけるポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂から選ばれた少なく

*用いられる。

【0057】

【化3】

とも1種と、(B')変性ポリオレフィン系樹脂とのブレンド比は、1/2～2/1(重量比)の範囲が好ましく、この範囲内のブレンド比とすることによって、より実用的な層間密着強度を得ることができる。

【0062】本発明においては、PPS樹脂組成物に対し、さらに必要に応じて(C)グリシジル基、カルボキシル基、酸無水物基を含有しないエラストマーを併用して配合することができ、この場合にはPPS樹脂の押出成形性が向上するという有利な効果を取得することができる。

【0063】ここで用いる(C)グリシジル基、カルボキシル基、酸無水物基を含有しないエラストマーとしては、例えばポリオレフィン系エラストマー、ジエン系エラストマー、アクリル系エラストマーなどが挙げられる。

【0064】ポリオレフィン系エラストマーの具体例としては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、ポリブテン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、およびエチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

【0065】また、ジエン系エラストマーの具体例としては、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリイソブレン、ブテン-イソブレン共重合体、およびスチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン共重合体のようなこれらの水添物などが挙げられる。

【0066】アクリル系エラストマーの具体例としては、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸n-プロピル共重合体、エチレン-アクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸t-ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸n-プロピル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン-メタクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸t-ブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソブチル共重合体などのオレフィン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、メタア

クリル酸メチルーアクリロニトリル共重合体、アクリル酸プロピルーアクリロニトリル共重合体、メタアクリル酸プロピルーアクリロニトリル共重合体、アクリル酸ブチルーアクリロニトリル共重合体、メタアクリル酸ブチルーアクリロニトリル共重合体などの（メタ）アクリル酸エステルーアクリロニトリル共重合体および上述のブタジエンーアクリロニトリル共重合体などが挙げられる。

【0067】（C）エラストマーを用いる場合の、その好適な配合量は、（A）PPS樹脂組成物100重量部に対して、50重量部以下、特に10～50重量部の範囲が好ましい。

【0068】本発明において、PPS樹脂組成物との積層に用いられる（D）PPS樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、およびポリオレフィン樹脂から選ばれた少なくとも1種が挙げられ、これらはヤング率が15000 kg/cm²以下、特に12000 kg/cm²以下のものが好ましく使用される。この時、樹脂は可塑剤などを含むことができ、その場合のヤング率は可塑剤を含んだ樹脂（組成物）の測定値である。

【0069】（D）熱可塑性樹脂のヤング率が15000 kg/cm²を越える場合には、チューブとしての柔軟性が不足して、曲げ加工時にキンクを生じる傾向があるため好ましくない。

【0070】ヤング率の測定はASTM D638にしたがって行なわれる。

【0071】ここで、（D）熱可塑性樹脂のうち、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、およびポリウレタン樹脂は、上記（B）として説明した熱可塑性樹脂と重複するため説明を省略する。

【0072】また、ここで用いるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、およびポリメチルペンテンなどが挙げられる。

【0073】なお、上記PPS樹脂組成物からなる層に含まれる（B）官能基含有熱可塑性樹脂と、他の層を形成する（D）熱可塑性樹脂とは、例えば、ポリアミド樹脂に例をとれば、上記PPS樹脂組成物層における

（B）官能基含有熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂であれば、多層における（D）熱可塑性樹脂も同種のポリアミド樹脂である組み合わせであることが、各樹脂層間に優れた密着強度を発現させるために好ましい条件である。さらに、ポリアミド樹脂の中でも、例えばPPS樹脂組成物層における（B）官能基含有熱可塑性樹脂がナイロン6であれば、（D）の熱可塑性樹脂もナイロン6であることが、密着性の点でより好ましいが、（D）の熱可塑性樹脂がナイロン66、ナイロン11など他のポリアミド樹脂であっても良好な密着性を得ることができる。

【0074】そして、本発明においては、上記PPS樹脂

樹脂組成物に、（B）官能基含有熱可塑性樹脂のうちのポリアミド樹脂、飽和ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂の少なくとも1種と、（B'）変性ポリオレフィン系樹脂とを併用して配合することにより、（D）熱可塑性樹脂層との間に一層強固な密着強さが得られることについては上述したとおりである。

【0075】さらに、本発明で用いる（A）PPS樹脂と、（B）官能基含有熱可塑性樹脂、および必要に応じて配合される（C）エラストマーからなるPPS樹脂組成物、およびこれに積層させる（D）熱可塑性樹脂層には、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリアルキレンオキサイドオリゴマ系化合物、チオエーテル系化合物、エステル系化合物、有機リン化合物などの可塑剤、タルク、カオリン、有機リン化合物などの結晶核剤、離型剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫該多層チューブを構成する樹脂に、難燃性や導電性を付与することも可能であり、またこれら諸特性を有する他の層を加えることもできる。

【0076】本発明におけるPPS樹脂組成物の調製方法、つまり（A）PPS樹脂に対して、（B）官能基含有熱可塑性樹脂、必要に応じて（C）エラストマーを混合する方法については、特に限定されるものではない。

【0077】たとえば、あらかじめ適当な混合機で混合し、押出機に供給して熔融混練しペレット化した後に、これを成形機に直接供給する方法および混合機でドライブレンドしたものを成形機に直接供給する方法などが挙げられるが、必ずしもこれに限らない。

【0078】本発明の多層燃料チューブの製造方法については、特に限定されるものではなく、層の数もしくは材料の数の押出機より押し出された熔融樹脂を、一つの多層チューブ用ダイスに導入し、ダイス内もしくはダイスを出した直後に接着せしめることにより、多層チューブを製造することができる。また、一旦単層チューブを製造し、その内側あるいは外側に他の層を積層し、多層チューブを製造する方法によってもよい。

【0079】なお、三層以上の多層構成からなる多層チューブを製造する場合には、押出機を適宜に増設してそれぞれの押出機を共押出ダイに接続し、多層状のパリソンを押出すことにより得られる。

【0080】本発明の多層燃料チューブにおけるPPS樹脂組成物と（D）熱可塑性樹脂の層構成は、PPS樹脂の耐薬品性を最大限に発揮させるために、PPS樹脂組成物からなる層が内層、（D）熱可塑性樹脂層が外層の構成であることが最も好適であるが、必ずしもこれに限定されるわけではなく、たとえば前記の逆であってもよく、さらには3層の場合にも中間層として何れかの樹脂を選ぶことができる。積層の数については2層以上であり当然4層以上でもよい。

【0081】かくしてなる本発明の多層燃料チューブは、ガソリン、アルコールガソリン、サワーガソリンな

どに対する耐薬品性や透過防止性に優れると共に、チューブとしての柔軟性に優れ、しかも各樹脂層間の密着強度が高いという高機能性能を有しており、特に自動車などの内燃機関用途に好ましく適用される。

【0082】

【実施例】以下に実施例および比較例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。

【0083】また、以下の実施例および比較例における密着強さおよびアルコールガソリン透過性の評価は、次の方法により行った。

【0084】〔密着強さ〕チューブを短冊状にカットし、短冊の端部の内層と外層を剥離させ、各層を引張試験機のチャックに挟み、下記条件で180度剥離強さ(gf/10mm)を測定した。

【0085】イ. 密着強度：10mm/min
ロ. テストピースサイズ：幅5mm、長さ：100mm
〔ガソリン透過性〕チューブを30cmにカットしたチューブの一端を密栓し、内部に市販レギュラーガソリンとメチルアルコールを85対15に混合したアルコールガソリン混合物を入れ、残りの端部も密栓した。その後、全体の重量を測定し、試験チューブを40℃のオーブンにいれ、重量変化によりアルコールガソリン透過性を評価した。

【0086】〔参考例1（PPS樹脂の重合）〕オートクレーブに硫化ナトリウム3.20kg（25モル、結晶水40%含む）、水酸化ナトリウム4g、酢酸ナトリウム三水合物1.36kg（約10モル）およびN-メチル-2ピロリドン（以下NMPと略称する）7.9kgを仕込み、攪拌しながら徐々に205℃まで上昇させ、水1.36kgを含む抽出水約1.5リットルを除去した。

【0087】残留混合物に1,4-ジクロロベンゼン3.75kg（25.5モル）およびNMP2kgを加え、265℃で3時間加熱した。

【0088】反応生成物を70℃の温水で5回洗浄し、80℃で24時間減圧乾燥することにより、粉末状PPS樹脂約2kgを得た。

【0089】〔比較例1〕参考例1で得られたPPS樹脂を、40mmφ単軸押出機のホッパーに供給し、シリンダー温度300℃、回転数80rpmの条件にて熔融混練し、ペレット化した。

【0090】チューブの内層に上記でペレット化したPPS樹脂、外層に可塑剤を約7重量%添加したナイロン11（東レ（株）“リルサン”BESN BK P20*

*TL)（ヤング率5000kg/cm²）を用いて、2層チューブを成形した。

【0091】成形装置としては、2台の押出機を有し、この2台の押出機から吐出された樹脂をアダプターによって集めてチューブ状に成形するダイス、チューブを冷却し寸法制御するサイジングダイ、および引取機からなるものを使用した。

【0092】得られた2層チューブは、外径：8mm、内径：6mmで、外層厚み：0.9mm、内層厚み：0.1mmであった。

【0093】この2層チューブの評価結果は表1に示したとおりであり、アルコールガソリンのバリア層としてPPS樹脂を使用すると、透過防止性の向上が認められるが、PPS樹脂層とナイロン11層との間の密着強さがきわめて劣るものであった。

【0094】〔実施例1～5、比較例2〕参考例1で得られたPPS樹脂に対し、官能基を有する熱可塑性樹脂として、ナイロン11（東レ（株）“リルサン”BESN BK P20TL）、ナイロン12（東レ（株）“リルサン”AESN BK P20TL）、ナイロン6（東レ（株）“アミラン”CM1046X04）、変性ポリオレフィン系樹脂（エチレン/グリシジルメタクリレート（88/12）共重合体）を、またエラストマーとして三井石油化学（株）製“タフマー”A4085を、それぞれ表1に示した割合で配合したPPS樹脂系組成物を内層側に用い、また表1に示したように、ナイロン11またはナイロン12を外層側に用いて、上記比較例1と同様の条件で2層チューブを成形した。

【0095】得られた各2層チューブの評価結果は表1に示したとおりであり、PPS樹脂にポリアミド樹脂を配合すると、各層間の密着強さが向上する傾向があり、またポリアミド樹脂と共に、さらに変性ポリオレフィン系樹脂（エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体）およびさらにはエラストマーを併用すると、PPS樹脂組成物層とポリアミド樹脂層の密着強さが一層強固になり、且つ優れたアルコールガソリンのバリア性が発現することが明らかである。

【0096】ただし、PPS樹脂100重量部に対し、官能基含有熱可塑性樹脂およびエラストマーをトータル150重量部以上配合した場合（比較例2）は、アルコールガソリンのバリア性が低下するため好ましくないことが明らかである。

【0097】

【表1】

【表1】

成分(重量部)	比較例	実 施 例					比較例
	1	1	2	3	4	5	2
外							
ポリアミド樹脂							
ナイロン11	100	100	100	100		100	100
ナイロン12					100		
内							
PPS系樹脂							
PPS	100	100	100	100	100	100	100
ポリアミド樹脂							
ナイロン11		50	50	50			60
ナイロン12					50		
ナイロン6						25	
変性オレフィン系樹脂			25	25	25	25	80
エラストマー				25	25	25	50
評価結果							
密 着 強 度 (kg/10mm)	0	0.5	3.0	3.2	3.1	1.5	3.5
アルコールガソリン透過性 (g・mm/m ² day)	0.1	0.5	0.5	1.0	1.0	0.8	120

【実施例6～8】実施例1において、外層を熱可塑性樹脂をポリエステル樹脂（東レ（株）、5201-X11、ヤング率15000kg/cm²）、ポリウレタン樹脂（武田バーディシェウレタン工業（株）、“エラストラン”1164D、ヤング率3000kg/cm²）、またはポリオレフィン樹脂（三井石油化学（株）、“ハイゼックス”3000B、ヤング率10000kg/cm²）に変更すると共に、内層を参考例1で得られたPPS樹脂に対し、官能基含有熱可塑性樹脂として、ポリウレタン樹脂（昭和電工（株）、“エラストラン”E598PNAT）、変性ポリオレフィン樹脂（エチレン/グリシジルメタクリレート（88/12）共重合体）およびエラストマー（三井石油化学（株）製“タフマー”A4085を、それぞれ表2に示した割合で配合したPPS樹脂組成物を用いて、同様の条件で2層チューブを成形した。

*

*【0098】得られた2層チューブの評価結果は表2に示したとおりであり、PPS樹脂組成物層およびその他の樹脂層の樹脂種を変えた場合でも、良好なアルコールガソリンのバリア性と高い接着強度が得られた。

【0099】【比較例3～4】可塑剤入りナイロン11（東レ（株）“リルサン”BESN BK P20TL）および可塑剤入りナイロン12（東レ（株）“リルサン”AESN BKP20TL）を用い、これを一台の押出機から押出すことにより、実施例1と同様の手順で単層チューブを成形した。

【0100】得られた各単層チューブについて、同様にアルコールガソリンのバリア性を評価した結果、表2に示したとおり、良好なアルコールガソリンのバリア性を得ることができなかった。

【0101】

【表2】

【表2】

成分（重量部）		実 施 例			比較例	
		6	7	8	3	4
外 層	ポリエステル樹脂	100				
	ポリウレタン樹脂		100			
	ポリオレフィン樹脂			100		
	ナイロン11				100	
	ナイロン12					100
内 層	PPS系樹脂					
	PPS	100	100	100		
	ポリウレタン樹脂		50			
	変性オレフィン系樹脂	25	25	25		
評 価 結 果	エラストマー	25	25	25		
	密着強度 (kg/10mm)	1.2	2.2	1.5	—	—
	アルコールガソリン透過性 (g・mm/m ² day)	1.5	1.2	1.8	150	180

【0102】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の多層燃料チューブは、ガソリン、アルコールガソリン、サワーガソリンなどに対する耐薬品性や透過防止性に優れると共に*

*に、チューブとしての柔軟性に優れ、しかも各樹脂層間の密着強度が高いという高機能性能を有しており、特に自動車などの内燃機関用途に好ましく適用される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C08L 23/08
67/00
75/04
77/00
81/00

識別記号

F I

C08L 67/00
75/04
77/00
81/00
B60K 15/02

C